

Docket No.: H6790.0004/P004  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Masaki Kato, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: OPTICAL INFORMATION RECORDING  
MEDIUM AND PROCESS FOR  
RECORDING THEREON

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following  
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-322306	November 6, 2002

Application No.: Not Yet Assigned

Docket No.: H6790.0004/P004

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: November 4, 2003

Respectfully submitted,

By 

Mark J. Thronson

Registration No.: 33,082

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP

2101 L Street NW

Washington, DC 20037-1526

(202) 785-9700

Attorney for Applicant



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月    6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 2 2 3 0 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 2 2 3 0 6 ]

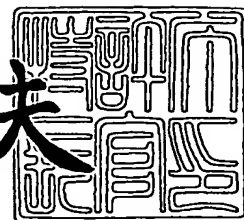
出    願    人            株 式 会 社 リ コ ー  
Applicant(s):



2 0 0 3 年    8 月 1 1 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0205918

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G11B 7/24 511

【発明の名称】 光情報記録媒体およびその記録方法

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 加藤 将紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 山田 勝幸

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社 リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100094466

【弁理士】

【氏名又は名称】 友松 英爾

【電話番号】 03-3226-4701

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007777

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1



【包括委任状番号】 0010869

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録媒体およびその記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に少なくとも記録層および反射層が積層されており、集光された光を照射および走査することによって該記録層に記録マークを形成・消去することにより情報の記録、消去および／または書換えが行われる光情報記録媒体において、記録層に、Ga、Ge、Sb、Teを主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

$$\text{Ga}_x \text{Ge}_y (\text{Sb}_z \text{Te}_{1-z})_{1-x-y}$$

ここで、x、y、zは原子比を表わす1未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

【請求項 2】 記録層中のGa、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物の含有量が90原子%以上であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項 3】 Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で0.01～0.04の範囲のMnを含むことを特徴とする請求項1又は2記載の光情報記録媒体。

【請求項 4】 記録、消去および／または書換えの走査速度がプリフォーマットされており、該走査速度が9.6～33.6 m/sであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 5】 反射層がAg或いはAgを95モル%以上含有する合金からなることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 6】 記録層からみて基板側および／または反射層側に、記録層に

隣接した酸化物を主成分とする層を有し、その膜厚が1～5 nmの範囲にあることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項7】 高出力レーザーを走査速度1～2.5 m/sの範囲で照射および走査することにより初期化（媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作）が行われたことを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 Ga、Ge、Sb、Teを主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体製造用のスパッタリングターゲット。

$$\text{Ga}_x \text{Ge}_y (\text{Sb}_z \text{Te}_{1-z})_{1-x-y}$$

ここで、x、y、zは原子比を表わす1未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

【請求項9】 Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物の含有量が90原子%以上であることを特徴とする請求項8記載のスパッタリングターゲット。

【請求項10】 Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で0.01～0.03の範囲のMnを含むことを特徴とする請求項8又は9記載のスパッタリングターゲット。

【請求項11】 高出力レーザーを走査速度1～2.5 m/sの範囲で照射および走査することにより初期化（媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作）を行うことを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の光情報記録媒体の初期化方法。

【請求項12】 記録マークの形成を、照射強度PがP=P<sub>w</sub>のパルスとP=P<sub>b</sub>パルスを交互に照射及び走査することで行い、基本クロック周期T<sub>w</sub>に対

して記録マーク長が  $nTw$  ( $n$  は自然数) であるとき、 $P = P_w$  のパルス数を  $m$  ( $m$  は  $n$  以下の自然数) として、 $n = 2m$  ( $n$  が偶数の場合) または  $n = 2m + 1$  ( $n$  が奇数の場合) の関係がなりたち、記録マークの消去を、 $P = P_e$  の強度一定の光を照射および走査することで行い、かつ  $P_w > P_e > P_b$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の光情報記録媒体の記録方法。

【請求項 13】 走査速度が  $22.4 \text{ m/s}$  以下、 $Tw$  が  $14.4 \text{ ns}$  以上の場合に、 $n = m + 1$  とすることを特徴とする請求項 12 記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、相変化型光情報記録媒体、特に  $CD-RW$  とその記録方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

コンパクトディスク ( $CD$ ) や  $DVD$  では、媒体に照射した光の反射光の強度変化により情報を再生する。再生専用の光ディスクの場合は、上記の強度変化を、基板上に凹凸を作ることにより反射光の位相差を生じさせ干渉させることにより実現している。

一方、記録型の媒体の場合は前述の反射光の強度変化は、媒体の基板上に形成されている記録層の微小領域に光学特性の異なる領域を形成することで実現している。記録層の具体的な材料としては、 $CD \text{ Recordable}$  ( $CD-R$ ) や  $DVD+R$  ( $DVD \text{ Recordable}$ ) の有機色素記録層、 $CD \text{ Rewritable}$  ( $CD-RW$ ) や  $DVD+RW$  ( $DVD \text{ Rewritable}$ ) の相変化記録層などがある。

何れの例においても、集光した光を記録層近傍に照射することで、微小領域に状態変化を生じさせ、その領域の光学特性の差により、位相差や強度差を発生させて情報を記録することになる。

【0003】

上記の相変化材料を記録層に用いた場合は、記録に結晶-アモルファス間の可

逆的な相変化を利用するため、記録マークを形成することが可能であると同時に消去も可能となっている。従って、書換え可能な光情報記録媒体を実現することができる。また、結晶-アモルファス相転移は材料の急冷、徐冷の熱履歴によって相をコントロールできるため、照射する光の強度変調によって記録、消去が可能であることから、記録装置を安価に作製できるという利点がある。更に、記録された媒体は再生専用の装置で再生可能であることから広く普及してきている。

近年、電子情報の大容量化、情報処理の高速化の需要に伴い、光ディスクにも大容量化と高速化の要求が高まってきている。これらの需要に対応するためには、記録媒体の高密度化が最も有効な手段である。媒体の高密度化を実現する方法としては、記録再生に用いる光学系の変更（高NA化、短波長化）や、変調方式の変更などがあり、その例としてCDからDVDへの移行が挙げられる。しかし、高密度であるDVDは既存のCD再生装置では再生ができなくなってしまう。このような、再生非互換性は配布用の媒体としては大きな問題である。互換性を重視する場合は、高速化が最も大きな課題となる。

#### 【0004】

相変化材料を使用した書き換え型の光情報記録媒体では、色素を用いたライトワンス（Write Once：一度だけの記録が可能である）の媒体と比較すると高速化が非常に困難であるとされている。高速で記録マークを形成させるには色素の場合と同様に高い記録パワーを照射すればよいが、そうすると記録マークを消去することが出来なくなるためである。即ち、高速な走査速度では、消去状態である結晶相を実現するのに必要な「徐冷」の条件を作り出すことが不可能となるためである。

そのため、相変化型の書き換え可能な光ディスクの高速化は、色素を用いた光ディスクに比べ遅れているのが現状である。例えば、CD-Rでは現時点で40倍速（走査速度48m/s、チャンネルビットレート1.6Gbps）、CD-RWでは10倍速（走査速度12m/s、チャンネルビットレート41Mbps）の関係がある。

#### 【0005】

また、本出願前公知の特許文献としては次のようなものが挙げられる。

特許文献1には、記録層材料として、 $(Sb_xTe_{1-x})_yGe_{1-y}{}_zM_{1-z}$ （ただし、 $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.8 \leq y < 1$ 、 $0.88 \leq z < 1$ 、 $M$ はIn及び／又はGa）を用いた光学的情報記録用媒体が開示されているが、該数値限定の範囲が広範である上に、実施例は $M=In$ の場合のみであって、 $M=Ga$ の場合の効果確認データは全く示されておらず、本発明で明らかにしたGaの必要性およびGaとInとの大きな違いについても全く記載されていない。更に、本発明の課題である保存信頼性の確保と走査速度20m/s以上の高速でのダイレクトオーバーライト特性の改善には全く言及していない。

特許文献2には、GeSbTeを主成分とし多数の中から選択される任意の金属元素を添加した記録層を有する高速でオーバーライトすることが可能な光学的情報記録用媒体が開示されており、実施例16として、 $Ga_{0.06}Ge_{0.06}Sb_{0.68}Te_{0.22}$ を用いたものも記載されているが、ここでいう高速とは請求項31などの記載からみて高々10m/sのことであり、本発明のような20m/s以上の走査速度でのオーバーライト特性の改善については記載されておらず、上記実施例16の合金組成も本発明の数値限定範囲を外れている。更に、本発明で指摘しているGaの有効性については記載も示唆もされていない。

#### 【0006】

特許文献3及び特許文献4には、SbTeを主成分とし多数の中から選択される任意の元素を添加した記録層を有する光学的情報記録用媒体が開示されているが、GaGeSbTe合金については具体的記載が全くない。また、本発明の目的である20m/s以上の走査速度でのダイレクトオーバーライト特性や、本発明で指摘しているGaの有効性については記載も示唆もされていない。

特許文献5には、GaGeSbTeを主成分とする記録層を有する光情報記録媒体が開示されているが、GeTe合金（もしくは金属間化合物）を主体としているため、本発明のSb-Te共融合金に微量の金属元素を添加した材料系とは組成範囲および特性が大きく異なる。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開2000-313170号公報

## 【特許文献2】

特開 2001-56958号公報

## 【特許文献3】

特開 2001-236690号公報

## 【特許文献4】

特許第 3255051号 (特開平 10-172179号) 公報

## 【特許文献5】

特許第 2629749号 (特開平 1-138634号) 公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

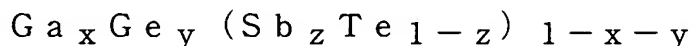
本発明は、現在広く普及している光情報記録媒体、特にCD-RWにおいて、高速でダイレクトオーバーライト可能なもの、およびその記録方法の提供を目的とする。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題は、次の1)～13)の発明(以下、本発明1～13という)によって解決される。

1) 透明基板上に少なくとも記録層および反射層が積層されており、集光された光を照射および走査することによって該記録層に記録マークを形成・消去することにより情報の記録、消去および／または書換えが行われる光情報記録媒体において、記録層に、Ga、Ge、Sb、Teを主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。



ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は原子比を表わす1未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

2) 記録層中のGa、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物の含有量が90原子%以上であることを特徴とする1)記載の光情報記録媒体。

3) Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で0.01～0.04の範囲のMnを含むことを特徴とする1)又は2)記載の光情報記録媒体。

4) 記録、消去および／または書換えの走査速度がプリフォーマットされており、該走査速度が9.6～33.6m/sであることを特徴とする1)～3)の何れかに記載の光情報記録媒体。

5) 反射層がAg或いはAgを9.5モル%以上含有する合金からなることを特徴とする1)～4)の何れかに記載の光情報記録媒体。

6) 記録層からみて基板側および／または反射層側に、記録層に隣接した酸化物を主成分とする層を有し、その膜厚が1～5nmの範囲にあることを特徴とする1)～5)の何れかに記載の光情報記録媒体。

7) 高出力レーザーを走査速度1～2.5m/sの範囲で照射および走査することにより初期化(媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作)が行われたことを特徴とする1)～6)の何れかに記載の光情報記録媒体。

8) Ga、Ge、Sb、Teを主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体製造用のスパッタリングターゲット。

$$\text{Ga}_x \text{Ge}_y (\text{Sb}_z \text{Te}_{1-z})_{1-x-y}$$

ここで、x、y、zは原子比を表わす1未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

9) Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物の含有量が90原子%以上であることを特徴とする8)記載のスパッタリングターゲット。

10) Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で0.01~0.03の範囲のMnを含むことを特徴とする8)又は9)記載のスパッタリングターゲット。

11) 高出力レーザーを走査速度1~2.5 m/sの範囲で照射および走査することにより初期化(媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作)を行うことを特徴とする1)~7)の何れかに記載の光情報記録媒体の初期化方法。

12) 記録マークの形成を、照射強度Pが $P = P_w$ のパルスと $P = P_b$ パルスを交互に照射及び走査することで行い、基本クロック周期 $T_w$ に対して記録マーク長が $n T_w$ ( $n$ は自然数)であるとき、 $P = P_w$ のパルス数を $m$ ( $m$ は $n$ 以下の自然数)として、 $n = 2m$ ( $n$ が偶数の場合)または $n = 2m + 1$ ( $n$ が奇数の場合)の関係がなりたち、記録マークの消去を、 $P = P_e$ の強度一定の光を照射および走査することで行い、かつ $P_w > P_e > P_b$ であることを特徴とする1)~7)の何れかに記載の光情報記録媒体の記録方法。

13) 走査速度が22.4 m/s以下、 $T_w$ が14.4 ns以上の場合に、 $n = m + 1$ とすることを特徴とする12)記載の記録方法。

#### 【0010】

以下、上記本発明について詳述する。

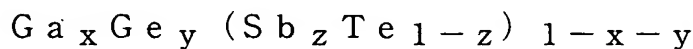
図1に本発明の光情報記録媒体の一例の断面図(模式図)を示す。本発明の光情報記録媒体では、透明基板(1)上に少なくとも記録層(3)と反射層(5)が必要である。記録、消去、再生に使用される光は図の下方にあたる基板側から入射されるため、基板(1)は、記録、書き換え、再生に用いる光の波長領域で透過率が高く、かつ強度の高いものが好ましい。このような基板材料としては、ガラス、セラミクス、樹脂が例として挙げられるが、強度およびコスト、生産性

を考慮すると樹脂製の基板を用いることが好ましく、更に強度や複屈折率の低さを考慮すると、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂が特に好ましい。

基板上には記録、再生に用いる光の案内溝（グループ）を設けてもよい。案内溝の形状即ち溝深さ、溝幅は記録・再生に使用する光の波長、集光に用いる対物レンズの開口数（NA）や収差などによって最適化される。例えば、波長 780 nm、NA 0.50 の光学系を用いる CD-RW では、溝幅は 500～650 nm、溝深さは 30～50 nm が好ましく、更に好ましくは、溝幅 580～610 nm、溝深さ 32～44 nm である。グループは蛇行していても良く、その蛇行（ウォブリング）にプリフォーマットされたアドレス情報をエンコードしてもよい。アドレスのプリフォーマットとしては、ウォブリングを周波数変調させる CD-R/RW の ATIP (Absolute Time in Pregroove) やウォブリングに位相変調を加える DVD+RW/R の ADIP (Address in Pregroove) がある。

#### 【0011】

記録層（3）としては、GaGeSbTe を主成分とする合金または金属間化合物を用いる。記録層中に占める該合金または金属間化合物の割合は 90 原子%以上が好ましく、更に好ましくは 96 原子%以上である。それ以上に不純物または添加物が添加されると、十分な再結晶化速度を得ることが困難になるため、高い走査速度での消去性を悪化させる原因となる。更に、上記合金または金属間化合物は、Ga、Ge、Sb、Te の組成を



で表したとき（ $x$ 、 $y$ 、 $z$  は原子比を表わす 1 未満の正の実数）、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、次の要件を満たすようにする必要がある。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

#### 【0012】

本発明の記録層材料は  $\text{SbTe}$  の共融混合物組成である  $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$  が基本材料となる。この材料系では  $\text{Sb}$  と  $\text{Te}$  の比率である上記  $z$  の値を調整することによって基本的な媒体の特性を制御することができる。 $z$  を大きくすることにより、再結晶化速度を向上させ、高い走査速度領域でも結晶化が容易になるため、高速でのアモルファスマークの消去が可能となり、ダイレクトオーバーライト（即ち、消去動作を含まないオーバーライト）が可能となる。コンパクトディスクの 24 倍速に相当する  $28.8 \sim 33.6 \text{ m/s}$  でダイレクトオーバーライト可能とするためには、 $z$  を上記の範囲とすることが必要であり、更に好ましくは 0.815 以上である。一方、 $z$  が大きくなると、高速でのオーバーライト特性は良好になるが、アモルファスマークの安定性が著しく低下する。この現象は後述する添加元素を加えた場合でも顕著であるから、 $70^\circ\text{C}$  で 1000 時間以上の保存寿命を確保するためには、上記の  $z$  の上限値を超えてはならない。（この知見は、従来の  $\text{CD-RW}$  即ち 10 倍速相当の  $\text{CD-RW}$  では  $z$  は  $0.7 \sim 0.75$  が最適であるとされているのと明瞭に異なる。）

#### 【0013】

また、 $\text{SbTe}$  に添加元素を加えることで、アモルファスマークの安定性を向上させることができる。 $\text{SbTe}$  共融混合物に添加元素を加えて実用化された例としては、 $\text{Ge}$ 、 $\text{In}$  を添加した  $\text{GeInSbTe}$  合金、 $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$  を添加した  $\text{AgInSbTe}$  合金、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{In}$  を添加した  $\text{AgGeInSbTe}$  合金などが挙げられる。しかし、これらの記録層材料系では組成比率  $z$  を高めに設定し、結晶化速度を向上させると保存信頼性が著しく低下するという問題があった。即ち、記録時の走査速度が  $14 \text{ m/s}$  以下の領域では良好な特性を示すが、それ以上の走査速度に対する対応は非常に困難であった。

#### 【0014】

また、 $\text{AgInSbTe}$  系、 $\text{GeInSbTe}$  系、 $\text{AgGeInSbTe}$  系の場合は  $\text{In}$  の添加量を増加させることで、結晶化速度と保存信頼性の両立を図ることは可能であるが、 $\text{In}$  量が増加すると結晶化温度が上昇し、高出力レーザーでの初期化が非常に困難になるという問題があった。このような結晶化温度が高い記録材料の場合は、媒体の反射率変動が大きくなり、再生信号のノイズ成分が

載ってしまい、結果としてジッタの上昇やエラーの増加につながり、媒体の信頼性を低下させる要因となってしまう。

これらの課題を解決する手段としては、Inを同属元素のGaに置換することが効果的である。これにより、結晶化速度を高くできると共に結晶化温度の上昇を抑えることができる。そして、コンパクトディスクの24倍速相当の28.8 m/s（または基準線速度を1.4 m/sとした場合、33.6 m/s）での記録が可能となり、結晶化温度を200℃以下に抑えることができ、初期化を容易にすることができる。

#### 【0015】

以上のことから、高速記録と初期化の容易性を両立させるためにはGaSbTe記録層が有効であることが分る。しかし、記録マークの安定性が低いという課題が残る。即ち、記録されたアモルファスマークを70℃の環境下に放置すると、1000時間以内にマークが結晶化して消えてしまうという現象が発生する。

この課題を解決する手段としては、Geの添加がある。Geを添加することで、結晶化の温度依存性を高くすることが可能となり、200℃以上の高温での結晶化速度を向上させつつ、70℃近傍での結晶化速度を遅くすることが可能となる。これにより、高速での優れた消去性（即ちオーバーライト特性）と記録マークの安定性を両立させることが可能となる。

Ga、Geの組成比率x、yは、前述の範囲にあることが必要である。また、 $x + y \leq 0.1$ であることが必要である。Ge、Gaを過剰に添加すると記録層の光吸収率が高くなるため、結果として媒体の反射率を著しく低下させてしまう。その結果、再生信号の絶対的な振幅が不足し、媒体の信頼性を低下させてしまう。

#### 【0016】

GaGeSbTe記録層に微量の元素を添加することで、高速記録でのダイレクトオーバーライト特性を改善することができる。添加元素はGaGeSbTeに対して10原子%未満とすることが好ましく、更に好ましくは4原子%以下である。添加元素として、Ag、Dy、Mg、Mn、Se、Snを微量加えることにより、記録層の結晶化速度を微調整することができる。特にMnは、前述のG

a の効果と同様に結晶化速度を向上すると同時に結晶化温度を低くすることが可能なため、高速でのダイレクトオーバーライト特性を改善すると同時に、初期化（記録層を成膜後に結晶化を行う操作）を容易にすることができる。Mn の添加量は 1 ～ 4 原子%（原子比で 0.01 ～ 0.04）とすることが好ましく、更に好ましくは 1 ～ 3 原子%である。

#### 【0017】

記録層の膜厚は、記録感度やオーバーライト特性等に関係する熱的特性と変調度や反射率などの光学的特性から最適値を設定する。適切な膜厚の範囲としては 10 ～ 25 nm であり、更に好ましくは 12 ～ 18 nm の範囲である。この範囲に設定することで 20 m/s 以上の高速記録において良好なオーバーライト特性を実現できる。

記録層の形成には任意の方法を用いることができるが、不純物の混入や樹脂基板への成膜可能である点から真空成膜法（気相法）が好ましい。真空成膜法としては、スパッタリング法、蒸着法、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、イオンプレーティング法などがあるが、生産性を考慮するとスパッタリング法が好ましい。

スパッタリング法を用いる場合、ターゲットの元素組成と成膜された薄膜の元素組成のずれが小さいため、ターゲット材料を所望の組成とすることで、容易に目的の組成の薄膜を得ることができる。ターゲットは、構成元素の純物質を目的の組成比率で混合・固溶させて合金ターゲットを作成しても良いし、合金または純物質の微粒子を焼結させることにより作成しても良い。焼結させる場合は、ターゲットの密度が高いほどスパッタリングレート（単位時間当りに成膜される膜厚）を高くすることが可能であるため好ましく、90%以上であることが好ましい。

#### 【0018】

本発明の光情報記録媒体においては、上記記録層の上方即ち基板とは反対側に反射層を設けることが必要である。反射層は基板側から入射した記録光、再生光を反射する機能がある。そのため、反射率の高い材料を用いることが好ましく、高反射率の材料としては Au、Ag、Cu、Al、或いはこれらの金属を主成分

とする合金または金属間化合物が好ましい。これらの材料に加えることができる添加元素としては、Au、Ag、Cu、Al、Pt、Pd、Ta、Ti、Co、Mn、Mo、Mg、Cr、Si、Sc、Hf等の金属が例として挙げられる。

反射層は記録・再生光を反射する光学的な機能と同時に、記録・消去時に記録層近傍にかかる熱を放出する役割がある。高速記録に対応するためには、上記の通り結晶化速度の高い記録層材料を使用する必要があるため、媒体自体を急冷構造とすることが好ましい。即ち、反射層材料として熱伝導率の高い材料を使用することで、再結晶化速度の高い記録層材料でも十分なサイズのマークを形成することが可能となる。熱伝導率の高い材料としてはAgまたはAg合金があり、Ag合金を用いる場合には、Agの含有量が95モル%以上、好ましくは99モル%以上であるものがよい。合金とする場合の添加元素としては、上記の金属を使用できるが、添加量が多いと熱伝導率を著しく低下させてしまうので留意する必要がある。Ag単体を用いる場合は99.99モル%以上の純度のものが好ましい。

反射層は前記記録層と同様に真空成膜法で形成するのが好ましく、膜厚も記録層と同様に熱的特性と光学的特性から決定される。反射層が薄すぎる場合は、記録および再生光が透過してしまい、十分な反射率を得ることができない。また、反射層が厚すぎる場合は、媒体の熱容量が高くなり記録感度が低下してしまう。熱的特性と光学的特性から決定される膜厚の最適値は800～3000nmの範囲であり、更に好ましくは1000～2200nmの範囲である。

#### 【0019】

上記記録層の上下に保護層を形成することが好ましい。図1に示す通り、記録層の下部即ち基板側の保護層を下部保護層(2)、記録層の上部即ち反射層側の保護層を上部保護層(4)とする。

下部保護層は記録、消去、書換え(オーバーライト)の時に記録層および記録層近傍に発生する熱から樹脂製の基板を保護するために必要である。また、同時に、光学定数(屈折率)と膜厚を調整することによって、記録層に記録されたアモルファスマークによるコントラストを強める働きもある。

下部保護層の材料としては、高屈折率でかつ高融点(1000℃以上)である

材料が好ましく、誘電体を用いるのが一般的である。誘電体としては、金属酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物などの化合物や Si、Ge 等の無機物も利用できる。また、これらの物質は純物質でも混合物でもよい。

#### 【0020】

上記化合物の例としては、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Ho、Er、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Si、Ge、Pb などの酸化物、硫化物、炭化物が挙げられ、ハロゲン化物の例としては、Mg、Ca、Li のフッ化物などが挙げられる。

特に ZnS に SiO<sub>2</sub> を混合した材料が広く利用されている。下部保護層の膜厚は 40～200 nm とすることが好ましく、40 nm よりも薄い樹脂基板への熱的ダメージが増加するため好ましくなく、200 nm よりも厚いと繰り返し記録時の熱膨張・熱収縮等の熱履歴による機械的損傷（亀裂等）が発生するため好ましくない。また、再生波長で反射光が最小となる膜厚の近傍に設定することが好ましい。従って、最適な下部保護層膜厚は 50～90 nm の範囲である。

#### 【0021】

下部保護層は 1 層でも多層でも構わない。同一の材料を多層とし複数の成膜装置で形成すると、媒体の製造時間を短縮することができ、媒体の製造コストを下げる効果がある。また、記録層に隣接する層に記録層の結晶化を促進する層を設けることで、媒体の初期化マージンを確保することも可能である。結晶化を促進する層としては Bi、GaN などが一般的であるが、本発明では、酸化物層を設けることが好ましい。酸化物の例としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO などが挙げられる。これらの酸化物は、結晶の格子定数が比較的 SbTe 系材料のものと近いため、結晶化促進の効果があると考えられている。酸化物層の膜厚としては 1～5 nm が適切である。1 nm よりも薄いと均一な膜が形成されず、光ディスクの均一性を損ねることになる。また、前述の酸化物層は ZnS 等の一般的な保護層材料と比較するとスパッタリングレートが 1/5 以下となることが多い。そのため、結晶化を促進する効果が得られる最低膜厚に設定することが好ましい。

下部保護層を多層化する場合は、保護層全体の膜厚が前記の範囲にあることが

好ましく、その比率は光学的特性、熱的特性、生産性等から設定することが可能である。

#### 【0022】

上部保護層は記録層材料の反射層材料中への拡散または反射層材料の記録層材料中への拡散を防止するための界面層としての働きと、熱的特性を制御する働きがある。上部保護層材料としては、前述の下部保護層材料と同じのものを使用することが可能であるが、熱伝導率が低い材料を用いることが好ましい。熱伝導率の高い材料を使用すると熱効率が下がるため、集光したビームを照射したときに、記録層材料中で融点以上の温度に達する体積が小さくなる。そのため、媒体の感度が著しく低下すると同時に、記録マークが小さくなるため十分な再生信号振幅が確保できなくなってしまう。

#### 【0023】

上部保護層の膜厚は5～50 nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは10～23 nmの範囲である。上部保護層を多層化することも可能である。

特に、上部保護層材料に硫化物、ハロゲン化物を用い、更に反射層にAgまたはAgを主成分とする合金を用いた場合は、反射層の腐食が発生し易くなり、媒体の保存信頼性を低下させてしまう。このような場合は上部保護層を多層化し、反射層に隣接する層にAg腐食性の低い材料を積層することが好ましい。このような層の材料としては、Si、SiO<sub>2</sub>、SiC、GeN、GaNなどが例として挙げられる。このような層の膜厚としては2～10 nmが好ましく、媒体の反射率を維持するためには2～5 nmの範囲であることが好ましい。2 nmよりも薄いと腐食防止の役割を果さないのが好ましくない。

また、下部保護層と同様に記録層材料の結晶化を促進する材料を記録層との界面に設けても良い。

#### 【0024】

媒体の基板上に積層された多層膜を物理的および化学的損傷から保護するために図1に示すようなオーバーコート層(6)を設けても良い。オーバーコート層には樹脂材料を用いることが一般的であり、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、熱硬化樹脂等を塗布・硬化することが好ましい。樹脂材料の中では紫外線硬化樹

脂が成膜時の媒体へのダメージを低減することが出来るため好ましい。成膜にはディッピング法、スピンコーティング法などが用いられるが、膜厚の均一性からスピンコーティング法を用いるのが好ましい。また、反射層材料に Ag または Ag を主成分とする材料を用いた場合には、Ag を腐食しない材料を使用することが好ましい。

光ディスクを物理的損傷と化学的損傷から更に保護するために、オーバーコート層上に更に多層の膜を形成してもよい。

#### 【0025】

上記のようにして作成された媒体の記録層がアモルファス状態である場合には媒体の記録領域を結晶化する初期化が必要となる。初期化方法としては任意のものを用いることができ、例えば高出力レーザーを照射・走査し記録層を結晶化させる方法、媒体全面に光を照射するフラッシュ法などが挙げられる。

高出力レーザーを用いる方法は、対物レンズを用いて記録層近傍にレーザーの照射エネルギーを収束することが出来るため好ましい。更に、高出力レーザーを用いることで、記録層近傍での照射ビーム径を大きくすることと、走査速度を高めることが可能となる。高出力レーザーの出力としては、消費電力で 500 mW 以上が好ましく、更に好ましくは 900 mW 以上である。またビーム形状としては、走査方向に垂直な方向に長い形状とすると 1 回の走査で初期化される面積が大きいので好ましい。ビームのサイズとしては、走査方向に 0.5 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  が好ましく、走査方向と垂直な方向に 50 ~ 300  $\mu\text{m}$  が好ましい。ビームの走査速度はビームの幅とレーザー出力によって異なり、ビームの単位面積当りのエネルギー量が高いほど（即ち、ビーム径が小さく出力が高いほど）走査速度を早くできる。走査速度としては、1.0 ~ 12.0 m/s の範囲が好ましく、出力 900 mW のレーザーを用いた場合は、1.0 ~ 2.5 m/s が最適である。

#### 【0026】

本発明の光情報記録媒体への情報の記録、消去、再生、書換えは集光した光を媒体記録層近傍に照射および走査することで行う。記録、再生にはレーザー光を用いる。レーザーの波長は記録密度等によって選定することができる。例としては 780 nm の CD、650 または 660 nm の DVD が挙げられる。また集光

に用いる対物レンズも波長、記録密度によって決定され、CD-R/RWのNA 0.50、DD（ダブルデンシティー）CD-RWのNA 0.55、DVD+R/RWのNA 0.65などがある。

本発明の光情報記録媒体に記録される情報はPWM（Pulse Width Modulation）を光ディスクに応用したマーク間長、マーク長変調方式で変調された情報を記録する。この変調方式の例としてはコンパクトディスクで採用されている8-14変調（EFM）やDVDで採用されている8-16変調の一種であるEFM+などを例として挙げることができる。

#### 【0027】

媒体への記録は強度変調した光を照射することで行う。強度変調を用いた例としては、特開平9-219021号公報で公開されている手法やオレンジブックパートIIIに記載されている手法を用いることができる。この手法では照射するパワーを3値で変調する。この手法の例を図2に示す。図2（a）は記録すべきアモルファスマークを模式的に表したものである。図はEFM（Eight to Fourteen Modulation）を例として示してあるため、基本クロック周期 $T_w$ に対してマークの長さは $3T_w$ 、 $4T_w$ 、...、 $11T_w$ である。このマーク長さを $nT_w$ （ $n=3, 4, \dots, 11$ ）とすると、記録に用いる照射パターン（以下記録ストラテジという）は図2（b）となる。図のように、 $P_w > P_e > P_b$ の3値に変調し、かつ $P = P_w$ のパルス数が $n-1$ となる。

この記録方法のパラメータは $T_{top}$ 、 $dT_{top}$ 、 $T_{mp}$ 、 $dT_{era}$ で表される。

#### 【0028】

この記録方法では書き込み時の基本クロック周期が短くなる高速記録ではパルス幅に対してレーザーの応答時間が追いつかない場合が発生する。CDの24倍速相当では基本クロック周期は $9.6\text{ ns}$ であり、クロック周波数は $104\text{ MHz}$ となる。この場合、媒体に十分なエネルギーを印加するためには、レーザーの発光の立ち上がり立下がりの時間が $1\text{ ns}$ 以下である必要がある。

立ち上がり立下がり時間の長いレーザーで高速記録を行う手法として、米国特

許 5 7 3 2 0 6 2 号明細書に開示されている様なパルス数を減らす手法がある。即ち  $n T w$  のマークを形成するために  $m$  個のパルスを用いる場合、 $n$  が偶数の場合は  $n = 2 m$  の関係が成立し、 $n$  が奇数の場合は  $n = 2 m + 1$  の関係が成立するものである。この記録ストラテジを用いることで、 $2 n s$  の立ち上がり立下がり時間のレーザーでも 2 4 倍速相当の記録が可能となる。

このストラテジの例を図 3 に示す。図 3 は図 2 と同様に E F M の場合である。

#### 【0029】

本発明の光情報記録媒体への記録は、走査速度  $9.6 \sim 33.6 \text{ m/s}$  の範囲で行い、記録時の基本クロック周期は  $9.6 \sim 29.0 \text{ ns}$  の範囲とする。この記録時の走査速度についての情報は、光情報記録媒体にプリフォーマットしておくことが望ましい。即ち、媒体に情報を記録する以前の状態で上記の記録可能な走査速度範囲についての情報が付加されていることが望ましい。

プリフォーマットの方法としては任意のものを用いることができ、例えば基板にエンボスピットを設ける手法やグループの蛇行（ウォブリング）に情報を入れ込む手法のように基板自体にプリフォーマットを行う手法と、記録装置を用いて媒体の一部に記録しておく手法とがある。これらのうち、基板自体に情報をプリフォーマットしておく手法が媒体の生産工程上有利なため好ましいが、エンボスピットを設ける場合は、エンボスピットとグループの最適な深さが異なるため、基盤加工または基板を成形するスタンパー加工上問題がある。そのためグループのウォブリングにプリフォーマットする手法が最も好ましい。

#### 【0030】

このような例としては、前述の A T I P や A D I P と同様の手法を用いてアドレス情報の代りに走査速度や適切な記録状態の情報をプリフォーマットする手法がある。A T I P に走査速度の情報をプリフォーマットしている例としては、C D - R、C D - R W における H T S (H i g e s t T e s t i n g S p e e d、最高試験速度)、L T S (L o w e s t T e s t i n g S p e e d、最低試験速度) があり、A D I P を利用している例としては D V D + R の M a x i m u m R e c o r d i n g V e l o c i t y (最大記録速度) および R e f e r e n c e R e c o r d i n g V e l o c i t y (基準記録速度) がある

。記録装置はこれらの記録可能な走査速度に関する情報を記録媒体から読み出すことによって、適切な記録走査速度を設定することが可能となる。

上記の走査速度に関する情報は、一意的に決まる形式で記述されていれば良い。上記の A T I P にプリフォーマットされている C D - R および C D - R W の場合は、基準走査速度の倍数がプリフォーマットされているが、C D の基準走査速度が  $1.2 \sim 1.4 \text{ m/s}$  であると明記されているため、プリフォーマット情報から走査速度を特定できる。例えば、プリフォーマットされた走査速度の倍数が「24 倍」である場合は、走査速度は  $28.8 \sim 33.6 \text{ m/s}$  になる。

また、上記速度領域のうちで、前述の  $m = n - 1$  の記録ストラテジと  $n = 2m$  (または  $n = 2m - 1$ ) の記録ストラテジの双方で記録できる領域が存在する必要がある。 $m = n - 1$  (即ち、 $n = m + 1$ ) の記録ストラテジで記録する範囲は、低速記録側に限定されることが好ましく、C D の 16 倍速相当以下、即ち走査速度  $22.4 \text{ m/s}$  以下、基本クロック周期  $T_w$  が  $14.4 \text{ ns}$  以上とすることが更に好ましい。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0032】

##### 実施例 1

らせん状の連続グルーブを転写したポリカーボネート製の透明基板に下部保護層、記録層、上部保護層、反射層、オーバーコート層を順次積層しディスクを作成した。

基板には外径  $120 \text{ mm}$ 、厚さ  $1.2 \text{ mm}$  の C D - R W 用の基板を使用した。基板は射出成形で作成し、スタンプを用いてらせん状の連続グルーブが転写されている。基板に転写されたグルーブの形状を A F M (原子間力顕微鏡) で測定したところ、溝幅は  $620 \text{ nm}$ 、溝深さは  $40 \text{ nm}$  であった。グルーブは蛇行 (ウォブリング) しており、蛇行は線速  $1.2 \text{ m/s}$  で走査したときに平均周波数が  $22.05 \text{ kHz}$  となるようにした。また、ウォブリングは周波数変調を用いて

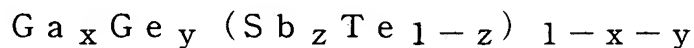
アドレス情報がプリフォーマットされており、変調方式およびアドレス情報は C D-RW の国際標準規格である通称オレンジブック パート I I I ヴォリューム 2 ヴァージョン 1. 1 (Recordable Compact Disc Systems Part I I I volume 2 version 1. 1) に準拠するものとした。

媒体の記録および再生の信頼性を確保するために基板の複屈折を記録・再生波長である 780 nm において 40 nm 以下となるように調整した。複屈折は射出成形時に樹脂射出速度および金型の温度調整をすることで最適化を行った。

更に、以下に説明する各層を成膜する前に 60℃ で 12 時間アニールし、基板に吸着または取り込まれた水分を十分に取除いた。

上記の透明基板上に ZnS と SiO<sub>2</sub> の混合物からなる下部保護層を設けた。ZnS と SiO<sub>2</sub> の組成比はモル比で 80 : 20 とした。成膜には真空成膜法の一つである RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。スパッタリングガスには一般的な不活性ガスである Ar を用い、スパッタリングの高圧電源の出力を 4 kW とし、Ar ガスの流入量を 15 sccm とした。下部保護層の膜厚は 75 nm とした。

下部保護層上に、次の組成式で表される材料からなる記録層を形成した。



式中、x、y、z は原子比であり、その値は次の通りである。

$$x = 0.038$$

$$y = 0.030$$

$$z = 0.815$$

成膜は GaGeSbTe 合金ターゲットを用いた DC マグネトロンスパッタリング法で行った。スパッタリングガスには Ar を用い、その流入量は 20 sccm とし、スパッタパワーを 400 W に設定した。記録層の膜厚は 16 nm に設定した。

記録層上に更に上部保護層を形成した。上部保護層材料は下部保護層材料と同一の材料を用いた。成膜も同様に Ar ガスを用いた RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。但し、スパッタリングパワーを 1.5 kW に設定した。その膜

厚は 18 nm とした。

上部保護層上に Ag の硫化を防止するために、膜厚 4 nm の Si を成膜した。Si は純度 99.99% のものを用いた。成膜には記録層と同様に DC マグネトロンスパッタリング法を用いた。成膜時のスパッタリングパワーは 0.5 kW に設定した。

Si 層の上に Ag 反射層を形成した。成膜は純度 99.99% 以上のターゲットを用いて DC マグネトロンスパッタリング法で行った。スパッタリングチャンバーへの Ar 流入量は 20 sccm とし、スパッタリングパワーは 3 kW に設定した。反射層の膜厚は 140 nm とした。

上記 5 層の薄膜の膜厚は、何れも分光エリプソメーターを用いて光学的に測定した値である。また、成膜は枚葉式のスパッタリング装置を用いたため、下部保護層から反射層までを成膜する間に大気に暴露されないように設定し、記録層の酸化等の化学反応やガスの吸着を防止した。

反射層上に市販の光ディスク用コーティング材（大日本インキ製 UV 硬化樹脂 SD318）を用いてオーバーコート層とした。成膜はスピンコーティング法で塗布し、UV ランプで照射して硬化させた。オーバーコート層の膜厚は光ディスク内周部で 8  $\mu$ m、光ディスク外周部で 14  $\mu$ m であった。

### 【0033】

完成した光ディスクの記録層はスパッタリング後の急冷状態にあり、全面アモルファス状態となっているため、高出力レーザーを照射および走査することで、初期化を行った。高出力レーザーは出力 900 mW のものを用いた。レーザーのビーム形状は、光ディスクの記録層近傍に集光され楕円となるように対物レンズを調整している。楕円は走査方向（即ちディスクの周方向）に短くなるようにした。つまり、楕円の短軸と走査方向が一致するように調整した。ビームの大きさはピーク強度の  $1/e^2$  となる（ $e$  は自然対数の底である）位置をビームのエッジとしたとき、短軸で 1  $\mu$ m、長軸で 90  $\mu$ m であった。このビームを走査速度 2 m/s でらせん状に走査することで光ディスク全面を初期化した。このとき、螺旋のピッチ（1 回転あたりの半径方向のずれ量）は 45  $\mu$ m に設定し、レーザービームが 2 回走査するように設定した。

初期化が終了した光ディスクはオレンジブックパート I I I に記載される機械特性と未記録信号特性を満足する、未記録状態の C D - R W となった。

完成した光ディスクに実際に記録およびオーバーライトを行い、記録信号特性を評価した。信号特性の評価にはパルステック工業株式会社製光ディスク評価装置 D D U 1 0 0 0 を用いた。その光ピックアップの仕様は N A 0.50、 $\lambda = 789 \text{ nm}$ 、最大射出パワー 35 mW である。光ディスクの回転数は最大 6000 rpm であり、コンパクトディスクの 30 倍速相当の評価が可能である。

記録ストラテジとして、図 4 に記載したものをを用いた。即ちパルス数を  $m$ 、記録するマークを基本クロック周期  $n T$  で表したとき、パルスの発光周期が  $n T / m$  となるようにした。ストラテジの各パラメータは以下の通りに設定した。なお、図中の  $T$  は  $T_w$  と同じ意味である。

$$T_{mp} = 1.0 T$$

$$T_{mp'} = 1.6 T$$

$$T_{d1} = 0.5 T$$

$$T_{d2} = 0 T$$

$$\delta = 0.125 T$$

$$\text{走査速度} = 28.8 \text{ m/s} \text{ (CD の 24 倍速相当)}$$

$$\text{基本クロック周期 } T = 9.64 \text{ ns}$$

また、記録パワー  $P_w$ 、 $P_e$ 、 $P_b$  は以下の通り設定した。

$$P_w = 33 \text{ mW}$$

$$P_e = 11 \text{ mW}$$

$$P_b = 0.5 \text{ mW}$$

なお、記録する情報としては E F M のルールに準拠したパターンを記録した。また、記録は 1 回からダイレクトオーバーライト 1000 回まで行った。

同一の装置で走査速度を 1.2 m/s (CD の 1 倍速相当) に設定し、記録信号の評価を行った。評価項目は 11 T 変調度、3 T マークジッタ、3 T スペースジッタである。C D - R W の標準規格では次のように規定されている。

$$11 \text{ T 変調度: } 0.55 \sim 0.70$$

$$\text{ジッタ: } 35 \text{ ns 以下}$$

作成した光ディスクの測定結果を図5に示すが、図から分るように、繰り返し記録回数1～1000回に渡って標準規格を満足する良好な結果となった。

#### 【0034】

上記の評価を行った光ディスクと同一の光ディスクを用い、記録ストラテジの各パラメータおよび記録パワー $P_w$ 、 $P_e$ 、 $P_b$ を次のように変更した点以外は、上記の場合と全く同様にして記録し信号特性の評価を行った。

$$T_{mp} = 0.5T$$

$$T_{mp'} = 0.8T$$

$$T_{d1} = 0.5T$$

$$T_{d2} = 0T$$

$$\delta = 0.125T$$

$$\text{走査速度: } 9.6 \text{ m/s (CDの8倍速相当)}$$

$$\text{基本クロック周期 } T: 28.9 \text{ ns}$$

$$P_w = 30 \text{ mW}$$

$$P_e = 10 \text{ mW}$$

$$P_b = 0.5 \text{ mW}$$

測定結果を図6に示すが、図から分るように、繰り返し記録回数1～1000回に渡って標準規格を満足する良好な結果となった。

更に上記と同一の光ディスクを80℃、85%RH環境下に300時間放置した後、記録部分の3-Tジッタを測定した。その結果35ns以下であり、十分な保存信頼性が確保されていることを確認した。

以上の結果から明らかなように、CDの8～24倍速でダイレクトオーバーライト可能であり、保存信頼性も十分なCD-RWディスクを得ることが出来た。

#### 【0035】

##### 比較例1

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成し、実施例1と同様にして初期化した。

$$x = 0.029$$

$$y = 0.039$$

$$z = 0.820$$

しかし、この光ディスクは、未記録状態で再生信号上にノイズが発生し、また実施例1の走査速度 = 28.8 m/s の場合と同様にして記録し評価を行ったところ、1回目の記録でジッタが 35 ns を超えてしまい規格外となった。Ge の添加量が Ga の添加量を超えている ( $x < y$ ) ため、結晶化温度が高く、均一な結晶相を作ることが出来なかったものと考えられる。

【0036】

#### 比較例 2

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。

$$x = 0.016$$

$$y = 0.049$$

$$z = 0.793$$

また、初期化についても、走査速度を 4.0 m/s に設定した点以外は実施例1と同様にして行った。

この光ディスクに対し、記録ストラテジの各パラメータおよび記録パワー  $P_w$ 、 $P_e$ 、 $P_b$  を次のように変更した点以外は、実施例1と同様にして記録し信号特性の評価を行った。

$$T_{mp} = 1.0 T$$

$$T_{mp'} = 1.6 T$$

$$T_{d1} = 0.5 T$$

$$T_{d2} = 0 T$$

$$\delta = 0.125 T$$

$$\text{走査速度} = 28.8 \text{ m/s (CD の 24 倍速相当)}$$

$$\text{基本クロック周期 } T = 9.64 \text{ ns}$$

$$P_w = 30 \text{ mW}$$

$$P_e = 10 \text{ mW}$$

$$P_b = 0.5 \text{ mW}$$

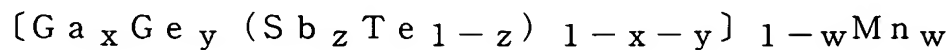
その結果、1回目の記録では、3 T スペースジッタ 20 ns、3 T マークジッ

タ 19 ns と良好な結果を示した。しかし、2 回目の記録（オーバーライト）では、スペースジッタ、マークジッタ共に 42 ns 程度となった。従って、CD の 24 倍速相当ではオーバーライト不可であることを確認した。

### 【0037】

#### 実施例 2

記録層材料の組成を以下の組成式の通りに変更した点以外は、実施例 1 と同様の手法で光ディスクを作成した。



で表されるとき、

$$x = 0.038$$

$$y = 0.030$$

$$z = 0.815$$

$$w = 0.02$$

また、初期化についても、走査速度を 2.5 m/s に設定した点以外は実施例 1 と同様にして行った。

この光ディスクに対し、実施例 1 と同様に記録し評価を行った結果について、走査速度 28.8 m/s の場合を図 7 に示し、走査速度 9.6 m/s の場合を図 8 に示したが、図から分るように、何れも良好な結果が得られ、記録層に Mn を添加することで、より高い走査速度で良好な特性を確保することができた。

### 【0038】

#### 実施例 3

下部保護層と記録層の間に、ZrO<sub>2</sub>（77 モル%）、TiO<sub>2</sub>（20 モル%）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（3 モル%）からなる酸化物層を設けた点以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作成した。成膜は、下部保護層と同一の手法である RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。

この光ディスクを、走査速度を 2.5 m/s に設定した点以外は実施例 1 と同様にして初期化し、未記録状態での再生信号上のノイズを調べたところ、実施例 1 の光ディスクとはほぼ同等であった。また、実施例 1 の走査速度 = 28.8 m/s の場合と同様にして記録し評価を行ったところ、1 回目の記録ジッタも 23 ns

s と良好な結果となった。

従って、酸化物層を記録層に隣接して設けることで初期化の走査速度を上げられることが確認できた。

【0039】

#### 比較例 3

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例 1 と同様の手法で光ディスクを作成した。

$$x = 0.072$$

$$y = 0.029$$

$$z = 0.790$$

$$(x + y = 0.11)$$

この光ディスクを、走査速度を  $2.0 \text{ m/s}$  に設定した点以外は実施例 1 と同様にして初期化した。

得られたディスクは反射率が低く、未記録状態で  $0.14$  となり、標準規格の  $0.15$  以上  $0.25$  以下を満足することが出来なかった。

また、実施例 1 の走査速度  $= 28.8 \text{ m/s}$  の場合と同様にして記録し評価を行ったところ、2 回目の記録でのジッタが  $50 \text{ ns}$  を超えてしまい特性を確保することができなかった。

これは、 $x + y$  が  $0.1$  を超えたため記録層の吸収係数が高くなり、反射率が低下し、その結果良好なオーバーライトジッタを確保できなかったものと考えられる。

【0040】

#### 比較例 4

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例 1 と同様の手法で光ディスクを作成し、実施例 1 と同様にして初期化した。

$$x = 0.048$$

$$y = 0.031$$

$$z = 0.863$$

この光ディスクに対し、実施例 1 の走査速度  $= 28.8 \text{ m/s}$  の場合と同様に

して記録し評価を行ったところ、11T変調度が0.42となったため、十分な再生信号振幅を得ることが出来なかった。

#### 【0041】

##### 実施例4

初期化の条件を下記のように設定した点以外以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。

初期化パワー: 900mW

走査速度: 3.0m/s

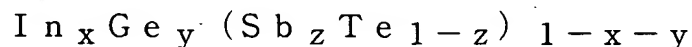
1回転あたりの半径方向の移動量: 20 $\mu$ m

この光ディスクに対して、実施例1の走査速度=28.8m/sの場合と同様にして記録し評価を行った。その結果、10回のオーバーライト後のジッタが30nsと良好な結果となった。一方、未記録状態での再生信号に結晶の微細構造によるノイズが発生したため、1回目の記録でのジッタが32nsとなり、実施例1~3と比較すると高い値となった。

#### 【0042】

##### 比較例5

実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。但し、記録層材料として下記の組成式で表されるInGeSbTeを用いた(GaをInに置換した)。



式中、x、y、zは原子比であり、その値は次の通りである。

$$x=0.035$$

$$y=0.02$$

$$z=0.802$$

作成したディスクに対して実施例1に記載した方法で1回記録し、温度80℃、相対湿度85%環境下に300時間放置した。その結果、環境試験前のジッタ23nsに対して、試験後のジッタは42nsと大幅に悪化した。

同一のディスクに対して、実施例1に記載の方法で走査速度28.8m/sで2回記録(即ち1回オーバーライト)を行ったところ、ジッタは45nsとなり、規格を大幅に越えた結果となった。

上記の結果から、GaをInに置換した場合は、保存信頼性およびオーバーライト特性が達成できないことが明らかになった。

### 【0043】

#### 【発明の効果】

本発明1～2によれば、CD-RWの8～24倍速記録に相当する9.6～33.6m/sの範囲での良好なダイレクトオーバーライト特性を実現できると共に、記録した情報の保存寿命を確保することが可能となる。

本発明3によれば、記録層材料の結晶化温度を下げる事が可能となり、高出力レーザーでの結晶化が容易となるため、反射率の均一な低ノイズ（高SN比）の再生信号を得ることができる。

本発明4によれば、適切な走査速度で記録、消去および／または書換えを行うことができる。

本発明5によれば、反射層の熱伝導率の向上により、情報を記録および／または書き換えるときに記録層を容易に急冷状態にすることができ、20m/s以上の高い走査速度のため媒体に十分なエネルギーが印加されない場合でもアモルファス状態を作ることができるので、高速記録でも良好な記録感度を確保することができる。

本発明6によれば、記録層の近傍に酸化物膜を形成することで、記録層の結晶化を促進することが可能となり、本発明3と同等の効果を得ることができる。

本発明7、11によれば、光情報記録媒体の初期化プロセスにおける、高出力レーザーの走査速度を最適化しているため、記録層材料に十分なエネルギーを印加することができ、記録層材料をより光学的異方性の少ない均一な状態にすることが可能となり、再生信号を低ノイズにすることができる。

本発明8～10によれば、本発明の光情報記録媒体の記録層を作成するためのスパッタリングターゲットを提供できる。

本発明12～13によれば、本発明の光情報記録媒体の適切な記録方法を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の光情報記録媒体の一例の断面図（模式図）。

【図 2】

強度変調した光を照射する手法の一例を示す図。

- (a) 記録すべきアモルファスマークを模式的に表したもの
- (b) 記録に用いる照射パターン（記録ストラテジ）

【図 3】

パルス数を減らす手法のストラテジの例を示す図。

【図 4】

実施例 1 の光ディスクの記録信号特性の評価に用いた記録ストラテジを示す図。

【図 5】

実施例 1 の光ディスクの走査速度  $28.8 \text{ m/s}$  での測定結果を示す図。

【図 6】

実施例 1 の光ディスクの走査速度  $9.6 \text{ m/s}$  での測定結果を示す図。

【図 7】

実施例 2 の光ディスクの走査速度  $28.8 \text{ m/s}$  での測定結果を示す図。

【図 8】

実施例 2 の光ディスクの走査速度  $9.6 \text{ m/s}$  での測定結果を示す図。

【符号の説明】

$T_w$  基本クロック周期

$3T_w \sim 11T_w$  マークの長さ

$P_w$  記録パワー

$P_e$  消去パワー

$P_b$  バイアスパワー

$T_{top}$  先頭パルスの幅

$dT_{top}$  先頭パルス開始時間

$T_{mp}$  マルチパルス部のピークパワーパルスの幅

$dT_{era}$  消去開始時間

$T$  基本クロック周期

$T_{mp}'$   $n=3$  の場合のピークパルスの幅

$T_{d1}$  データ立ち上がりから最初のピークパルスの立ち上がりまでの時間

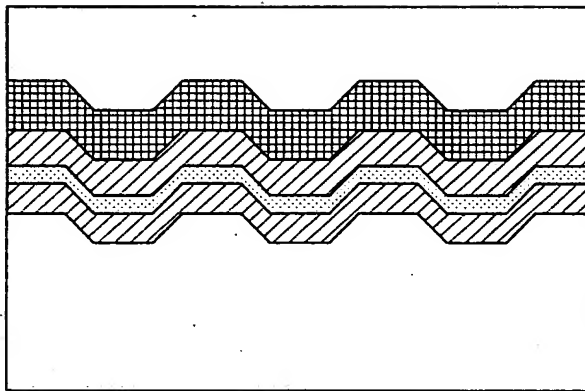
$T_{d2}$   $P=P_e$  となる位置からデータの立下りまでの時間

$T_{d2}'$   $n=3$  の場合の  $T_{d2}$

$\delta T$   $n$  が奇数の場合の最終パルスの延長時間 ( $T_{mp}$  に対して)

【書類名】 図面

【図 1】



(6) オーバーコート層

(5) 反射層

(4) 上部保護層

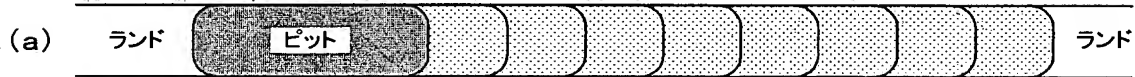
(3) 記録層

(2) 下部保護層

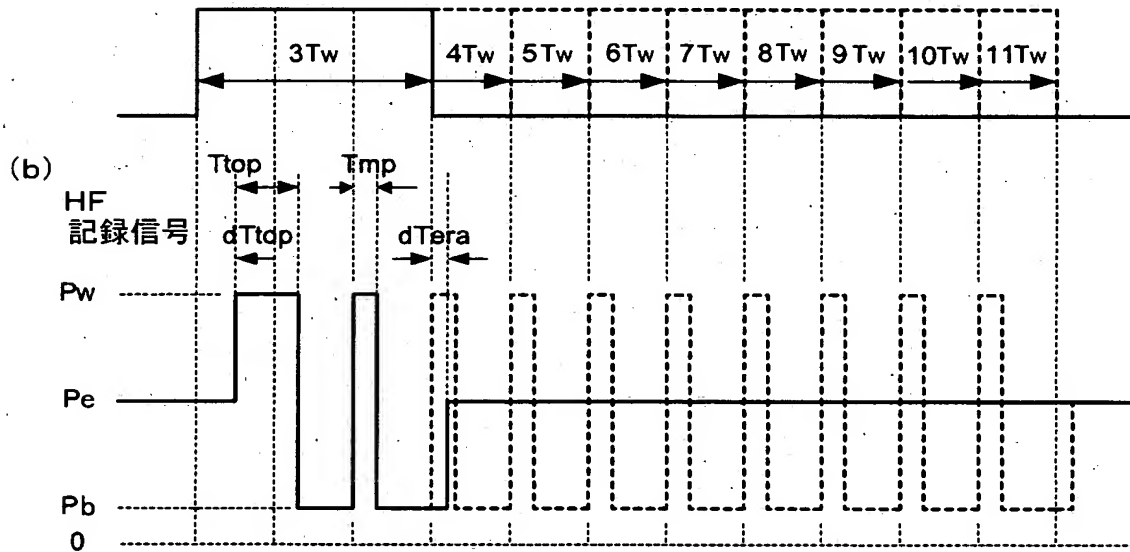
(1) 基板

【図 2】

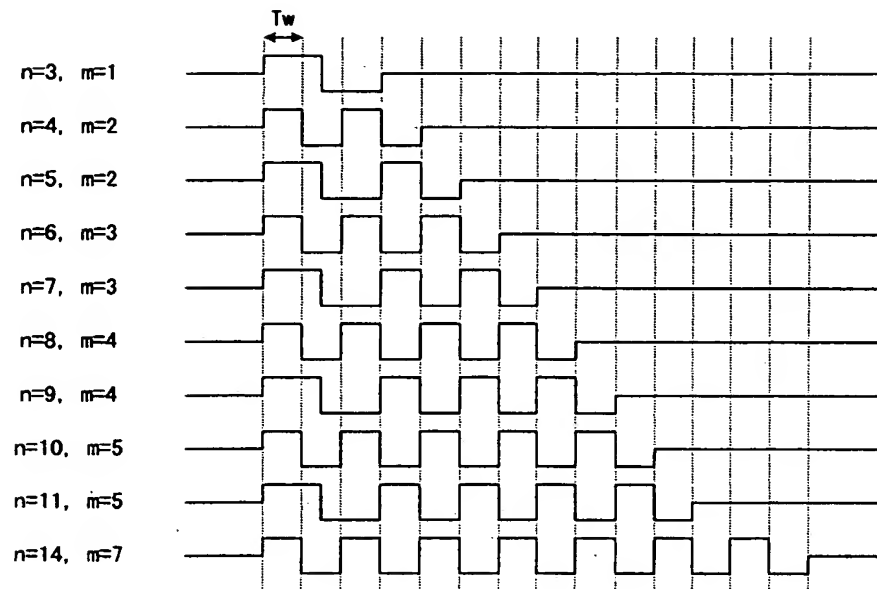
ディスク上のマーク



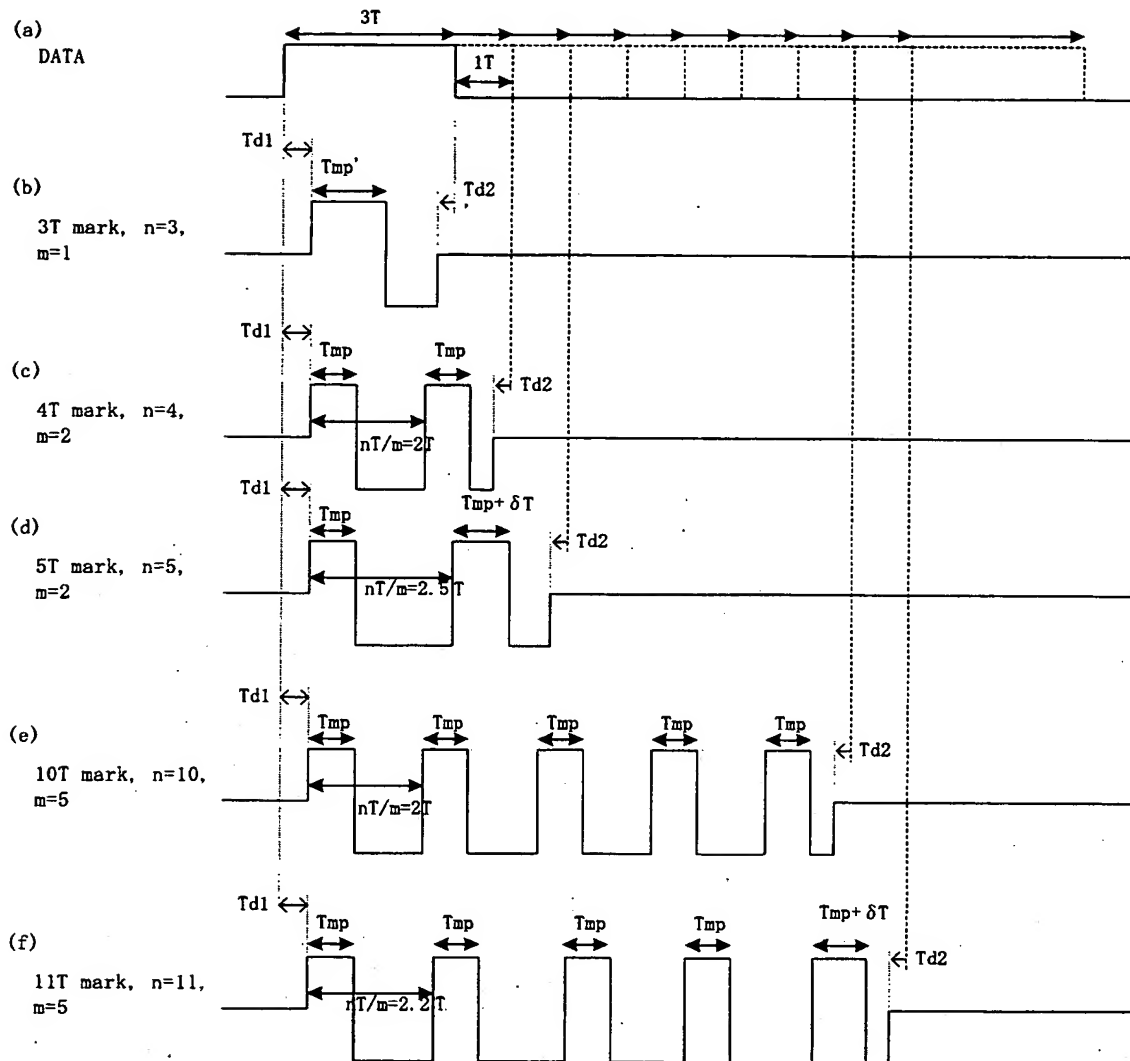
EFM信号



【図 3】

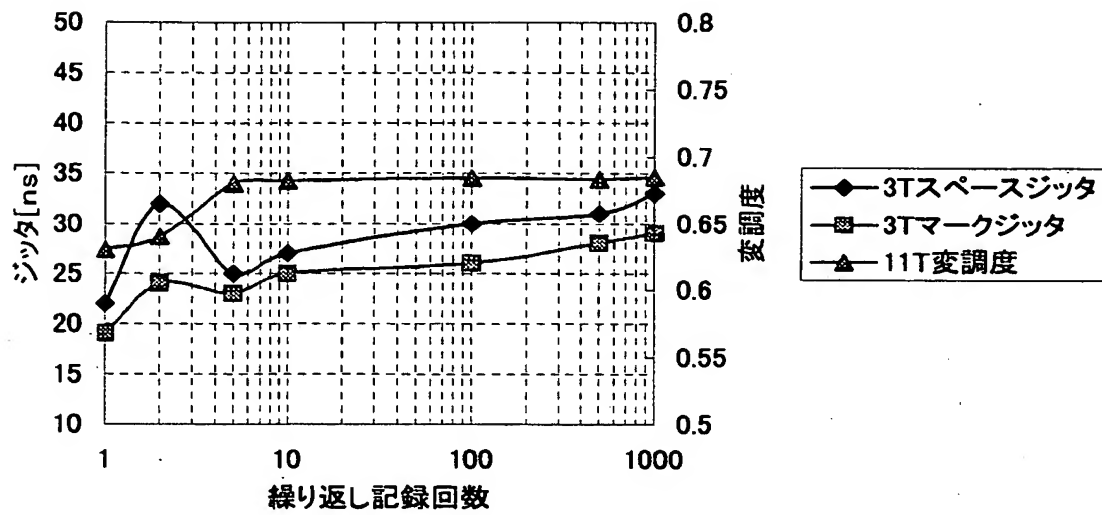


【図 4】



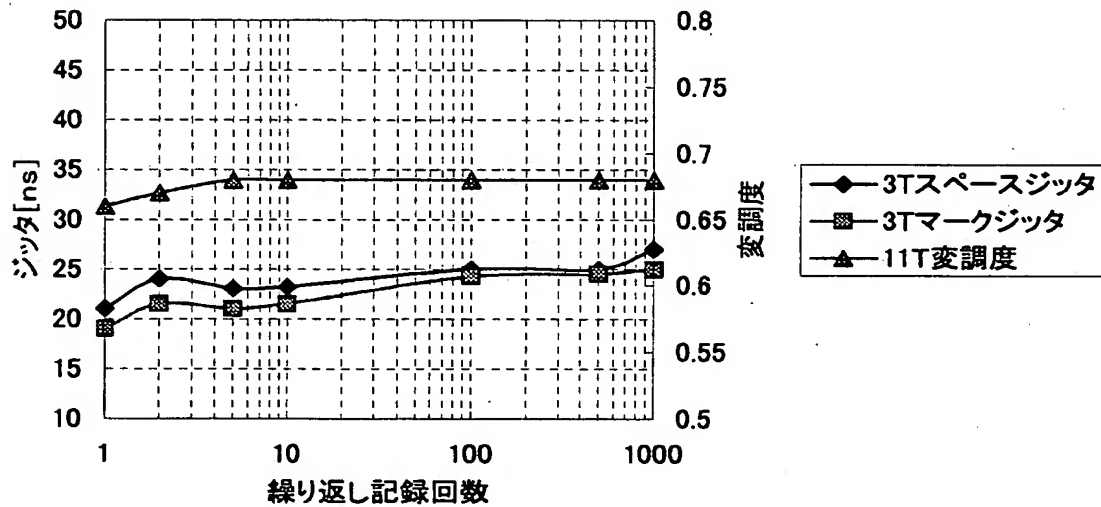
【図 5】

【実施例1】



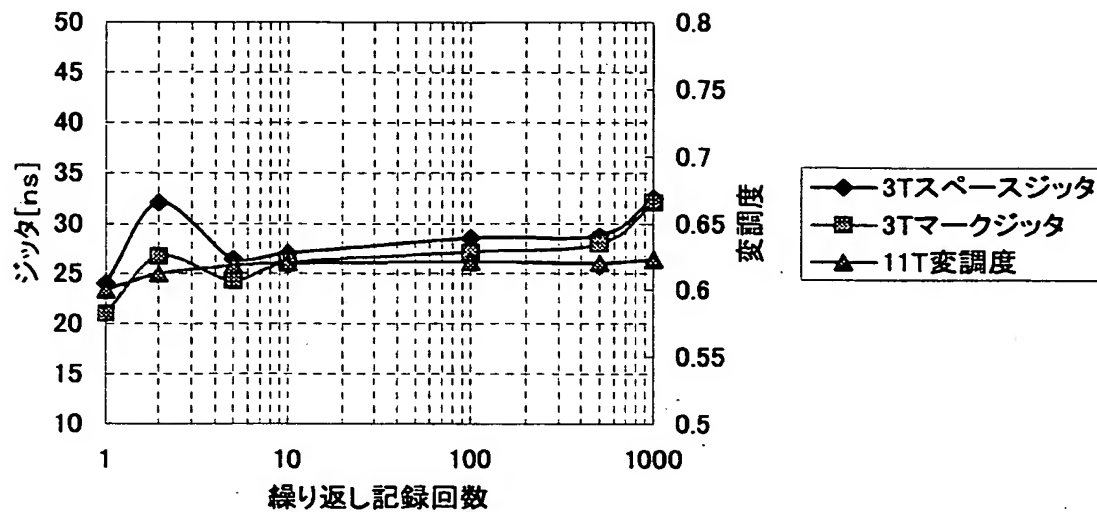
【図 6】

【実施例1】



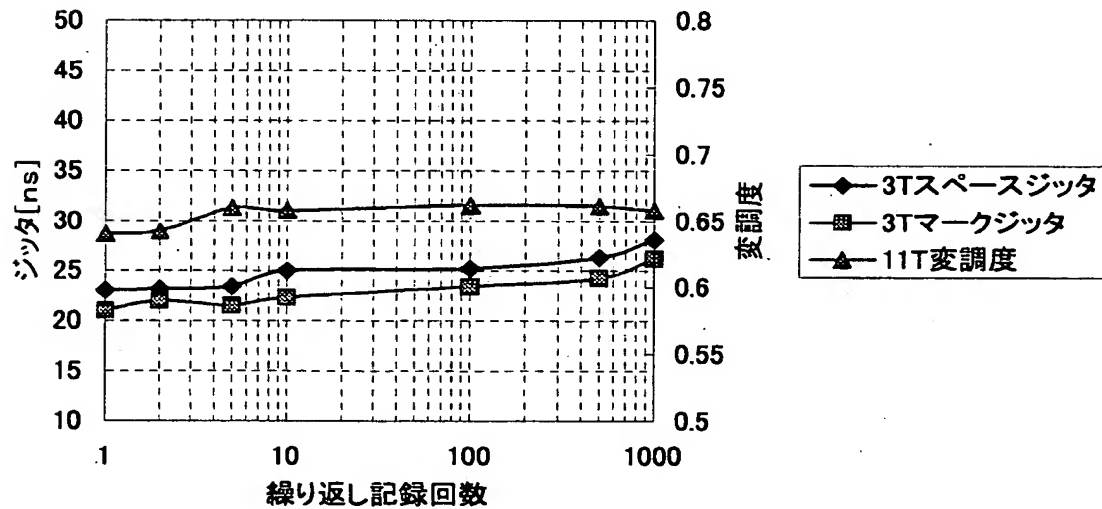
【図 7】

【実施例2】



【図 8】

【実施例2】

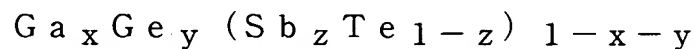


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速でダイレクトオーバーライト可能な光情報記録媒体（特にCD-RW）およびその記録方法の提供。

【解決手段】 透明基板上に少なくとも記録層および反射層が積層されており、集光された光を照射および走査することによって該記録層に記録マークを形成・消去することにより情報の記録、消去および／または書換えが行われる光情報記録媒体において、記録層に、Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。



ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は原子比を表わす1未満の正の実数であり、 $0.02 \leq x \leq 0.06$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.06$ 、 $0.80 \leq z \leq 0.86$ 、 $x \geq y$ 、 $x + y \leq 0.1$ である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 2 2 3 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 2 4 日  
   [変更理由]            新規登録  
     住 所                東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号  
     氏 名                株式会社リコー
  
2. 変更年月日            2 0 0 2 年    5 月 1 7 日  
   [変更理由]            住所変更  
     住 所                東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号  
     氏 名                株式会社リコー